

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11134937 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 05 . 99**

(51) Int. Cl

**H01B 1/10**  
**C03C 4/14**  
**C03C 6/00**  
**H01M 10/40**

(21) Application number: **09300508**

(22) Date of filing: **31 . 10 . 97**

(71) Applicant: **OSAKA PREFECTURE JAPAN  
SOCIETY FOR THE PROMOTION  
OF SCIENCE**

(72) Inventor: **TATSUMISUNA MASAHIRO  
MORIMOTO HIDEYUKI**

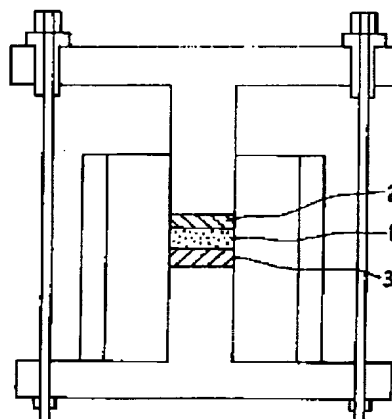
(54) **MANUFACTURE OF ION CONDUCTIVE SULFIDE  
GLASS, ION CONDUCTIVE SULFIDE GLASS,  
SOLID-TYPE ELECTROLYTE AND TOTALLY  
SOLID-TYPE SECONDARY BATTERY**

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ion conductive sulfide glass that does not require crushing or molding after the composition of the glass.

**SOLUTION:** When an ion conductive sulfide glass is manufactured, a raw material of this ion conductive sulfide glass is vitrified by mechanical milling. For this raw material of the ion conductive sulfide glass, a sulfide crystal made from a positive element more positive than sulfur and the sulfur element, or a mixture of unitary bodies of a positive element more positive than sulfur and unitary bodies of the sulfur element can be used. Fine powder 1 of the ion conductive sulfide glass that is equal in composition and uniform in grain diameter and the like can directly be obtained by this method. The fine powder 1 can be used as an excellent electrolytic material, increases the contact interface between a positive electrode 2 and a negative electrode 3, and can be used as a high performance solid electrolyte for various products such as a totally solid-type lithium secondary battery and the like.



*No born*

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-134937

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 B 1/10

H 0 1 B 1/10

C 0 3 C 4/14

C 0 3 C 4/14

6/00

6/00

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-300508

(22) 出願日 平成9年(1997)10月31日

(71) 出願人 000205627

大阪府

大阪府大阪市中央区大手前2丁目1番22号

(71) 出願人 597154117

日本学術振興会

東京都千代田区麹町5丁目3番1号

(72) 発明者 辰巳 砂 昌弘

大阪府堺市学園町1番1号 大阪府立大学

工学部機能物質科学科内

(72) 発明者 森本 英行

大阪府堺市学園町1番1号 大阪府立大学

工学部機能物質科学科内

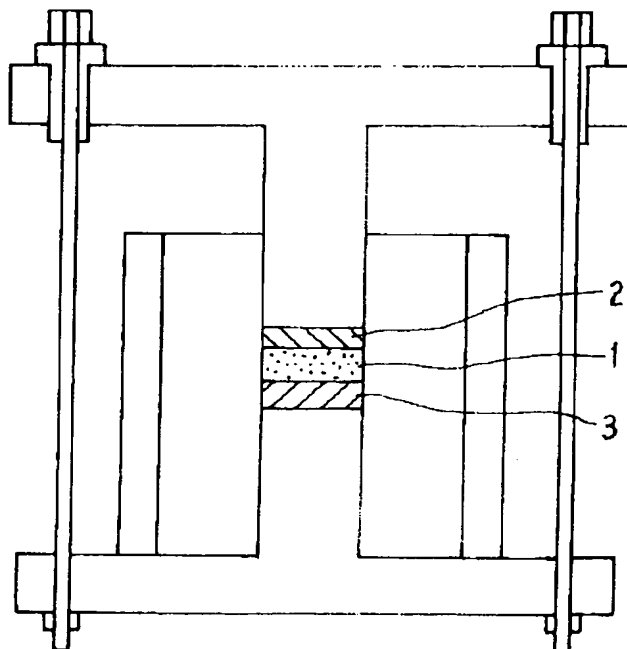
(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性硫化物ガラスの製造方法、イオン伝導性硫化物ガラス、固体型電解質及び全固体型二次電池

(57) 【要約】

【課題】 ガラスを合成した後に、粉砕や成形の必要がないイオン伝導性硫化物ガラスを得る。

【解決手段】 イオン伝導性硫化物ガラスを製造するにあたり、このイオン伝導性硫化物ガラスの原料をメカニカルミリングによりガラス化させる。このイオン伝導性硫化物ガラスの原料には、硫黄より陽性の陽性元素と硫黄元素との硫化物結晶又は硫黄より陽性の陽性元素の単体と硫黄元素の単体との混合物を用いることができる。この方法では、組成が均一で、粒径等が均質なイオン伝導性硫化物ガラスの微粉末1が直接得られる。ガラス微粉末1は、優れた固体電解質材料となり、正極2と負極3の接触界面を増大させ、全固体型リチウム二次電池等の種々の製品に高性能固体電解質として用いることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イオン伝導性硫化物ガラスを製造するにあたり、

前記イオン伝導性硫化物ガラスの原料をメカニカルミリングによりガラス化させることを特徴とする、イオン伝導性硫化物ガラスの製造方法。

【請求項 2】 前記原料が、硫黄より陽性の陽性元素と硫黄元素との硫化物結晶及び硫黄より陽性の陽性元素の単体と硫黄元素の単体との混合物よりなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 1 記載のイオン伝導性硫化物ガラスの製造方法。

【請求項 3】 前記原料が、少なくとも 1 種類の一価又は二価の金属元素を含んでいることを特徴とする、請求項 2 記載のイオン伝導性硫化物ガラスの製造方法。

【請求項 4】 前記一価又は二価の金属元素が、リチウム、ナトリウム、カリウム、銀、銅及びマグネシウムよりなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 3 記載のイオン伝導性硫化物ガラスの製造方法。

【請求項 5】 前記一価の金属元素がリチウムであることを特徴とする、請求項 4 記載のイオン伝導性硫化物ガラスの製造方法。

【請求項 6】 前記原料が、少なくとも 1 種類の一価又は二価の金属元素と少なくとも 1 種類の三価以上の金属元素又は非金属陽性元素とを含んでいることを特徴とする、請求項 2 記載のイオン伝導性硫化物ガラスの製造方法。

【請求項 7】 前記一価又は二価の金属元素が、リチウム、ナトリウム、カリウム、銀、銅及びマグネシウムよりなる群から選ばれ、前記三価以上の金属元素又は非金属陽性元素が、ケイ素、ホウ素、リン、ゲルマニウム及びアルミニウムよりなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 6 記載のイオン伝導性硫化物ガラスの製造方法。

【請求項 8】 前記一価の金属元素がリチウムであり、前記非金属陽性元素がケイ素であることを特徴とする、請求項 7 記載のイオン伝導性硫化物ガラスの製造方法。

【請求項 9】 前記メカニカルミリングにおいて、遊星型ボールミルを用いることを特徴とする、請求項 1～8 のいずれか一項記載のイオン伝導性硫化物ガラスの製造方法。

【請求項 10】 前記メカニカルミリングの回転速度及び回転時間を調節することにより、前記イオン伝導性硫化物ガラスの粒子サイズ及び形状の少なくとも一方を制御することを特徴とする、請求項 1～9 のいずれか一項記載のイオン伝導性硫化物ガラスの製造方法。

【請求項 11】 イオン伝導性硫化物ガラスであって、前記イオン伝導性硫化物ガラスの原料がメカニカルミリングによりガラス化されていることを特徴とする、イオン伝導性硫化物ガラス。

【請求項 12】 イオン伝導性硫化物ガラスからなる全

固体型二次電池の固体型電解質であって、

前記イオン伝導性硫化物ガラスが、請求項 1 1 記載のイオン伝導性硫化物ガラスであることを特徴とする、固体型電解質。

【請求項 13】 正極と負極との間に固体型電解質を備えている全固体型二次電池であって、

前記固体型電解質が、請求項 1 2 記載の固体型電解質であることを特徴とする、全固体型二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イオン伝導性硫化物ガラスの製造方法、イオン伝導性硫化物ガラス、固体型電解質及び全固体型二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウムイオン伝導性硫化物ガラスは、全固体リチウム二次電池の電解質として利用可能であることが最近示された。このようなガラスは、金属元素と硫黄元素とからなる金属硫化物結晶の混合粉末を出発原料とし、1000℃以上で熔融し、その熔融物を双ローラーや液体窒素中で急冷することにより合成できることが報告されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このようにして得られたリチウムイオン伝導性硫化物ガラスは、形が整っていないフレーク状又は板状の塊で生成する。このため、これらのリチウムイオン伝導性硫化物ガラスを全固体型電池の固体電解質に用いるには、粉碎したり、成形し直す必要がある。

【0004】本発明は、イオン伝導性硫化物ガラスを合成した後に、粉碎や成形の必要がない新しい方法を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、イオン伝導性硫化物ガラスを製造するにあたり、前記イオン伝導性硫化物ガラスの原料をメカニカルミリングによりガラス化させるイオン伝導性硫化物ガラスの製造方法に係るものである。

【0006】本発明者は、驚くべきことに、少なくとも 2 種類の金属硫化物結晶、もしくは単体元素、あるいは金属硫化物と単体元素とを出発原料に用い、室温付近でメカニカルミリングすることによって、微粉末のイオン伝導性硫化物ガラスが得られることを見出した。

【0007】また、本発明者は、得られた微粉末のガラスが、それらを粉碎や成形することなく、直接全固体型二次電池の固体電解質として組み込めることと、その際に、全固体型電池の電解質と電極との接触界面を増大させることができることを突き止め、本発明を完成させた。

【0008】本発明の方法では、出発原料の混合粉末を高温で熔融しないため、出発原料の熱分解により生成ガ

ラスの組成にばらつきが生じるという問題がない。また、本発明の方法では、従来のような超急冷法を用いず、イオン伝導性硫化物ガラスがフレーク状や板状のガラスの塊とならない。

【0009】本発明のイオン伝導性硫化物ガラスの微粉末は、組成が均一で粒径等が均質な優れた固体電解質材料となり、全固体型リチウム二次電池等の種々の製品に高性能固体電解質として適用することができる。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明では、イオン伝導性硫化物ガラスの出発原料として、硫黄より陽性の陽性元素と硫黄元素との硫化物結晶及び硫黄より陽性の陽性元素の単体と硫黄元素の単体との混合物よりなる群から選ばれる原料を用いることができる。

【0011】本発明で用いる原料には、少なくとも1種類の一価又は二価の金属元素を含んでいるのが好ましい。かかる陽性元素は、ガラス固体中で動き易く、優れたイオン伝導性を発揮し易いからである。

【0012】一価又は二価の金属元素としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属元素、又は銀、銅、マグネシウム等を用いることができる。かかる金属を用いれば、種々の用途に応じて、例えば、リチウムを用いた場合には、優れた性能のリチウムイオン伝導性硫化物ガラスを得ることができ、ナトリウム等を用いれば、ナトリウムイオン伝導性硫化物ガラス等の種々のイオン伝導性硫化物ガラスを製造することができる。

【0013】また、本発明で用いる原料には、少なくとも1種類の三価以上の金属元素又は非金属陽性元素を含んでいるのが好ましい。かかる陽性元素は、安定で強固な骨格を形成し易いからである。

【0014】三価以上の金属元素又は非金属陽性元素としては、ケイ素、ホウ素、リン、ゲルマニウム、アルミニウム等が用いられる。これらの陽性元素のうち、ケイ素、ホウ素、リン、ゲルマニウムが好ましい。かかる陽性元素は、原料をガラス化させ易くするからである。この意味では、ケイ素がより一層好ましい。

【0015】本発明では、出発原料をガラス化するために、メカニカルミリングを用いる。メカニカルミリングによれば、室温付近でガラスを合成できるため、出発原料結晶の熱分解が起こらず、仕込み組成のガラスを得ることが可能となる。

【0016】また、メカニカルミリングでは、ガラスの合成と同時に、ガラスを微粉末化できる。本発明の方法では、イオン伝導性硫化物ガラスを微粉末化するに際し、改めて粉砕することや、切削する必要がない。かかる微粉末化ガラスは、例えば、直接、全固体型二次電池に組み込み、固体電解質に用いられる。本発明の方法によれば、電池用固体電解質としてのイオン伝導性硫化物ガラスの製造工程を簡略化することができ、コストダウンを図れる。

【0017】更に、メカニカルミリングによれば、微粉末で均一な粒子サイズを有するイオン伝導性硫化物ガラスを生成できる。このようなガラスを、例えば、固体電解質として用いれば、正極及び負極との接触界面の増大と密着性を向上できる。本発明の方法では、電池用固体電解質として優れたイオン伝導性硫化物ガラスを提供することができる。

【0018】このように、本発明のイオン伝導性硫化物ガラスの製造方法は、従来の方法の代替を可能にするものであるが、全固体型電池用の固体電解質の製造に特に適している。図1は、一例の全固体型二次電池の模式図である。図2は、固体電解質と正極・負極の接触界面を示す断面図である。図1に示すように、正極2と負極3との間に固体電解質として、イオン伝導性ガラス微粉末1を用いる。また、図2に示すように、イオン伝導性ガラス微粉末1は微粉末化しており、電極2、3との接触界面4を増大させることができる。

【0019】本発明では、メカニカルミリングの回転速度及び回転時間をコントロールすることで、より均一な粒子サイズ又は形状をもった微粉末ガラスを調製できる。このようにして均質化された微粉末は、例えば、全固体型電池の電解質として電極との接触界面を増大させることができる等の種々の特長を発揮する。

【0020】また、メカニカルミリングでは、種々の形式を用いることができるが、特に、遊星型ボールミルを使用して、メカニカルミリングするのが好ましい。遊星型ボールミルでは、ポットが自転回転しながら、台盤が公転回転し、非常に高い衝撃エネルギーを効率よく発生させることができるからである。

#### 【0021】

【実施例】図面、実施例及び比較例を示して、本発明をより詳細に説明する。

##### 実施例1

出発原料粉末には、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ を用いた。これらの粉末を窒素又はアルゴンガスを充填したドライボックス中で所定のモル比に秤量し、遊星型ボールミル(Fritsch-P7)で用いるポット中にそれらを投入した。尚、ポットの材質には、シンタードアルミナやメノウを用いることができた。これらのポットを窒素又はアルゴンガスを充填した状態で完全密閉した。このようなポットを遊星型ボールミル機に取り付け、初期は出発原料を十分混合する目的で数十分間、低速回転(回転速度: 85 rpm)でミリングを行った。その後、徐々に回転数を増大させていき、目的の回転数(200~500 rpm)で数時間から数十時間、メカニカルミリングを行った。尚、回転数及び回転時間を制御することで、粒子サイズを制御した。

##### 【0022】実施例2

出発原料に $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{S}$ を用いた。これらの粉末を窒素中又はアルゴンガスを充填したドライボックス中

で所定のモル比に秤量した。その後、実施例 1 と同様の条件下で、メカニカルミリングを行った。この例では、実施例 1 に比べて、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス微粉末を得るために要したメカニカルミリングの時間は長くなった。

#### 【0023】実施例 3

出発原料に  $\text{Li}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{S}$  を用いた。これらの粉末又は小片をアルゴンガスを充填したドライボックス中で所定のモル比に秤量した。その後、実施例 1、2 と同様の方法で、メカニカルミリングを行った。リチウム金属片を用いるため、初期の段階は実施例 1、2 よりも回転速度を遅くし、徐々に高速回転へと変化させた。

#### 【0024】比較例 1

出発原料粉末には  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$  を用いた。これらの粉末を窒素又はアルゴンガスを充填したドライボックス中で所定のモル比に秤量し、メノー乳鉢で 10 分間、混合した。その混合粉末を炭素るつぼ中に投入した。それを、混合した際と同様の雰囲気下で、950～1000℃に加熱した焼成炉中に 1～2 時間投入することで、るつぼ中の混合物を熔融させた。このようにして得られた熔融物を、すばやく炉内より取り出し双ローラーにより超急冷し、ガラス化させた。得られたリチウムイオン伝導性硫化物ガラスは、厚さ 25  $\mu\text{m}$  のフレーク状のものであった。しかしながら、サイズや形に大きなばらつきがあり、強度も乏しいものであった。

#### 【0025】比較例 2

出発原料粉末には  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$  を用いた。これらの粉末を窒素又はアルゴンガスを充填したドライボックス中で所定のモル比に秤量し、遠心型ボールミル (Fritsch-P6) で用いるポット中にそれを投入した。尚、ポットの材質には、シンタードアルミナ又はメノーを用いた。それらのポットを、窒素又はアルゴンガスを充填した状態で完全密閉した。このようなポットを遠心型ボールミル機に取り付け、初期は出発原料を十分混合する目的で数十分間、低速回転でミリングした。その後、徐々に回転数を増大させていき、目的の回転数で数時間から数十時間、ミリングした。しかしながら、均一混合することはできたが目的とするイオン伝導性硫化物ガラスを合成するに至らなかった。

#### 【0026】X線回折

実施例 1 のガラス微粉末について、ミリング前後の試料の X 線回折を行い、結晶相について調べた。図 3 (a)～(c) は、試料の X 線回折パターンである。図 3 (a)～(c) には、仕込み組成  $0.6\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.4\text{SiS}_2$  の種々のミリング時間 (a : 0 時間、b : 20 時間、c : 90 時間) 経過後の試料の結果を示す。図 3 (a)～(c) に示すように、20 時間以上ミリングすることで非晶質化することがわかった。

#### 【0027】導電率の温度依存性

実施例 1 のガラス粉末試料を 250  $\text{kg}/\text{cm}^2$  でペレ

ット状に加圧成形後、電極としてカーボンペーストを塗布し、導電率を測定した。測定法には、一般的な交流 2 端子法を用いた。図 4 は、導電率の温度依存性を示すグラフである。図 4 には、仕込み組成  $0.6\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.4\text{SiS}_2$  の種々のミリング時間経過後の試料の導電率値を示す (● : 0 時間、○ : 20 時間、△ : 90 時間)。メカニカルミリングすることによって得られた非晶質材料は、ミリングを行っていない試料と比較して、大幅な導電率の向上が見られ、室温で  $10^{-4}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  オーダー以上の高い伝導性を示すことがわかった。

【0028】また、仕込み組成  $0.6\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2$  の原料を用い、実施例 1 のミリング 20 時間経過後の試料と比較例 1 の超急冷法で得られたフレーク状ガラスを粉砕して作製した試料について、導電率の温度依存性を比較した。図 5 は、導電率の温度依存性を示すグラフである。図 5 に示すように、実施例 1 のガラス微粉末の導電率値 (○) は、超急冷法により得られた試料の導電率値 (□) と遜色ないことがわかった。

#### 【0029】全固体型リチウム二次電池

実施例 1～3 と比較例 1 とで、それぞれ得られたガラスを用いて、全固体型リチウム二次電池を製造した。実施例 1～3 で得られたリチウムイオン伝導性硫化物ガラス微粉末は、直接全固体型リチウム二次電池の電解質とし、リチウム電池用の正極、負極間に充填した後、プレスすることで電池を構成した。比較例 1 のガラスは、そのままでは全固体型リチウム電池の電解質として直接用いることが容易でないため、一度粉砕した後、正極と負極の間にその粉末を充填し、プレスすることで全固体型リチウム電池を構成した。

【0030】実施例 1 のガラス粉末は、微粉末でかつ粒径がそろっており、電解質と両極との接触が良好で、電解質部のクラックは生じていなかった。また、実施例 2 のガラス粉末も実施例 1 と同様の遜色のない結果が得られた。更に、実施例 3 で得られたリチウムイオン伝導性硫化物ガラスもまた、全固体型電池の固体電解質として用いた場合、実施例 1、2 と同様の効果があった。

【0031】比較例 1 のガラスを用いた電池では、プレスした際に電解質部にクラックが生じたり、電解質と両極とが接触していない部分も生じていた。

#### 【0032】

【発明の効果】本発明の方法によれば、組成が均一で粒径等が均質なイオン伝導性硫化物ガラスの微粉末を得ることができる。このガラス微粉末は、優れた固体電解質材料となり、全固体型リチウム二次電池等の種々の製品に高性能固体電解質として用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】一例の全固体型二次電池の模式図である。

【図 2】固体電解質と正極・負極の接触界面を示す縦断面図である。

【図 3】(a) は、試料の X 線回折パターンである。

(b) は、試料の X 線回折パターンである。(c) は、試料の X 線回折パターンである。

【図 4】 試料の導電率の温度依存性を示すグラフである。

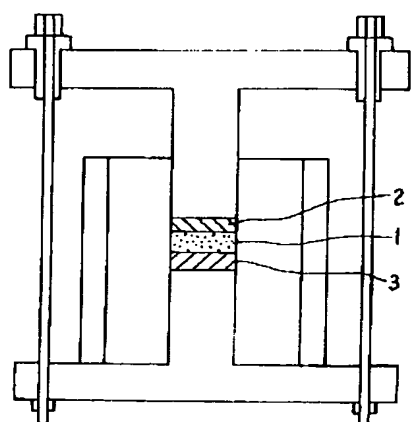
【図 5】 試料の導電率の温度依存性を示すグラフである。

\* 【符号の説明】

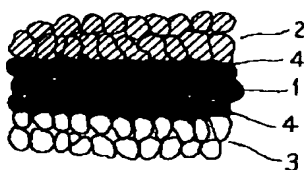
- 1 イオン伝導性ガラス微粉末
- 2 正極
- 3 負極
- 4 接触界面

\*

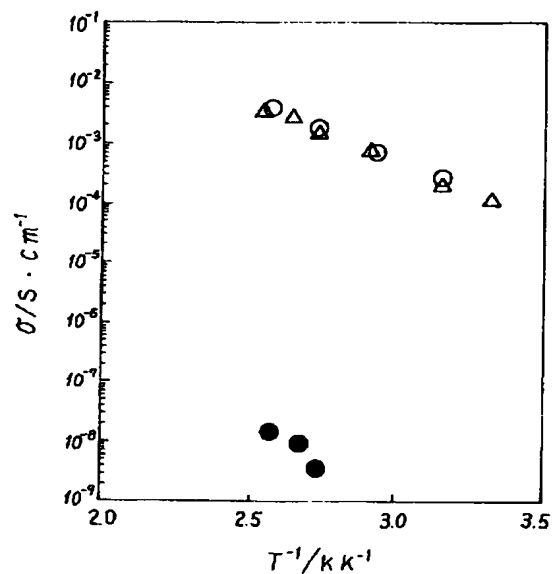
【図 1】



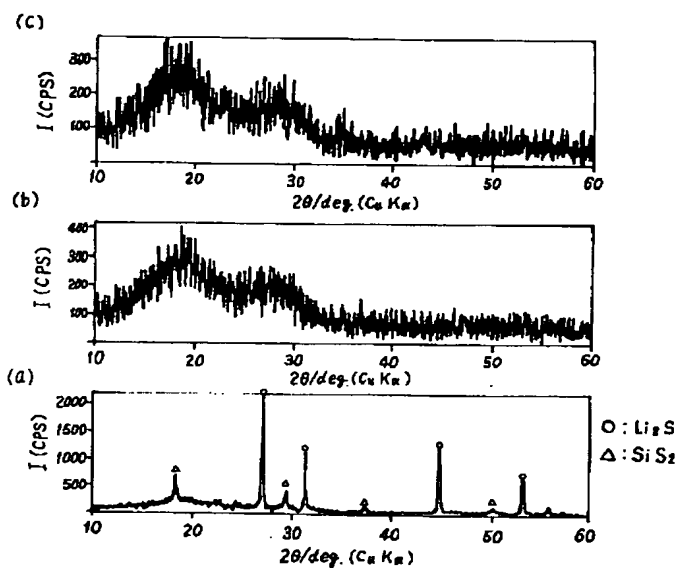
【図 2】



【図 4】



【図 3】



【図 5】

